

BEST AVAILABLE COPY**ORDERED-STRUCTURE OPTICAL MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME**

Patent number: JP2002128600
Publication date: 2002-05-09
Inventor: HONDA TAKASHI
Applicant: HONDA TAKASHI
Classification:
- international: C30B30/06; G02B1/02; G02B5/18; G02B5/28;
C30B30/00; G02B1/00; G02B5/18; G02B5/28; (IPC1-7):
C30B30/06; G02B1/02; G02B5/18; G02B5/28
- european:
Application number: JP20000355016 20001018
Priority number(s): JP20000355016 20001018

Report a data error here

Abstract of JP2002128600

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ordered-structure material which causes Bragg reflection of light in the region of ultraviolet rays, visible light, and infrared rays, and provide a method for producing the same. **SOLUTION:** The ordered-structure optical material is produced as follows: the standard deviation of particle diameters of fine grains in a stabilized colloidal solution is controlled to be $\leq 20\%$ of an average particle diameter, and a resultant quasicrystal in the colloidal solution is grown to an arbitrary size by adding to the quasicrystal a vibration at ≥ 0.1 G and ≤ 10 G acceleration and/or a stress vibration of ≥ 20 Pa. At this time, the quasicrystal can be easily grown and its crystal orientation can be easily controlled by using a vessel which has the same shape as a crystal form of a close-packed structure, a shape formed by combining two or more of the crystal forms, or a shape of a partial crystal face of the crystal form. The elasticity of the quasicrystal in the colloidal solution can be controlled with ion concentration or addition of high polymers. The solidification of the quasicrystal also can be easily performed by filling the gaps among fine particles of the quasicrystal with high polymers or an inorganic material.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-128600

(P2002-128600A)

(43) 公開日 平成14年 5 月 9 日 (2002. 5. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム* (参考)
C 3 0 B 30/06		C 3 0 B 30/06	2 H 0 4 8
G 0 2 B 1/02		G 0 2 B 1/02	2 H 0 4 9
5/18		5/18	4 G 0 7 7
5/28		5/28	

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-355016(P2000-355016)

(22) 出願日 平成12年10月18日 (2000. 10. 18)

(71) 出願人 500535769

本多 崇

東京都世田谷区松原 5 丁目36番12号

(72) 発明者 本多 崇

東京都世田谷区松原 5 丁目36番12号

F ターム (参考) 2H048 FA04 FA05 FA07 FA09 FA12

FA15 FA18 FA21 GA04 GA13

GA32 GA61

2H049 AA02 AA06 AA12 AA31 AA44

AA58 AA61

4G077 AA10 BB03 BF04 CB02 EJ05

HA01

(54) 【発明の名称】 規則配列構造光学材料およびその製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、紫外線、可視光線及び赤外線領域における光をブラッグ反射する規則配列構造光学材料並びにその製造法を提供する事にある。

【解決手段】 本発明の規則配列構造光学材料は、安定化させたコロイド溶液の微粒子粒径の標準偏差を平均粒径の20%以下にし、そのコロイド溶液に生じた疑似結晶に0.1 G以上10 G以下の加速度の振動又は／及び20 Pa以上の応力振動を加えて疑似結晶を任意の大きさに成長させることにより製造される。この時、最密構造が取る結晶形と同じ形状、又は、該結晶形の二つ以上が組み合わさった形状、又は、該結晶形の一部の結晶面を有する形状の容器を用いることにより疑似結晶の成長が容易になり、結晶方位の制御も可能となる。コロイド溶液中の疑似結晶はイオン濃度や高分子添加により弾性率を制御できる。また、疑似結晶の微粒子間を高分子や無機材料で充填することにより固体化も容易である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】コロイド溶液中に生じる疑似結晶の結晶方位を目的の方向に制御しながら、互いに直角で交わる3方向のうち少なくとも2方向で1cm以上の大きさに成長させた疑似結晶を含むことを特徴とする規則配列構造光学材料。

【請求項2】コロイド溶液中に生じる疑似結晶を構成する微粒子の粒径の標準偏差が平均粒径の20%以下であることを特徴とする請求項1記載の規則配列構造光学材料。

【請求項3】コロイド溶液中に生じる疑似結晶に0.1G以上10G以下の加速度の振動又は/及び20Pa以上の応力振動を加えて疑似結晶の成長を行わせることを特徴とする請求項1記載の規則配列構造光学材料の製造方法。

【請求項4】コロイド溶液中に生じる疑似結晶を成長させる時に用いる容器に、最密構造が取る結晶形と同じ形状、又は、該結晶形の二つ以上が組み合わさった形状、又は、該結晶形の一部の結晶面を有する形状の容器を用いることにより結晶方位を制御した疑似結晶を成長させることを特徴とする請求項1記載の規則配列構造光学材料の製造方法。

【請求項5】コロイド溶液中で成長させた疑似結晶を構成する微粒子の粒子間に存在する溶液を、イオン濃度が $6 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以下の水又は/及び有機溶媒とし、或いは該溶液に高分子材料を溶解させた溶媒としたことを特徴とする請求項1記載の規則配列構造光学材料。

【請求項6】コロイド溶液中で成長させた疑似結晶を構成する微粒子の粒子間を、高分子材料又は無機材料で充填したことを特徴とする請求項1記載の規則配列構造光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光の波長と同程度の周期で規則配列構造を示す光学材料で、紫外、赤外、可視光域でブラッグ反射を起こすことのできる規則配列構造光学材料およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ブラッグ反射を利用した光学材料には、シリコン等の単結晶を用いたX線用結晶モノクロメーターが知られているが、X線しかブラッグ反射できず、結晶の種類により反射波長が特定される欠点がある。可視光領域付近では回折を利用した回折格子や、光の干渉を利用した干渉フィルターなどが単色化素子として知られているが、回折格子は製作が煩雑で回折像が暗くなる欠点がある。干渉フィルターも作成が困難で単色化できる波長を任意に変化させる事が困難と言う欠点がある。

【0003】ブラッグ反射を起こす天然鉱物としてはオ

パールが知られている。オパールにおいて疑似結晶構造を示す色斑は、大きくても数mm程度で色ムラも激しく、方向も不規則であり、宝石以外には利用されていない。特開平8-234007には、ミクロンオーダーの微粒子のコロイド溶液を基板に付着させ、オパール様のブラッグ反射を生じさせたオパール様回折発光膜が開示されているが、ブラッグ反射強度が強い3次元構造は得られず、均質で大面積の回折発光膜を得るのも困難であった。

【0004】コロイド溶液でブラッグ反射を起こすものとしてはコロイド結晶が知られている。コロイド結晶とは、ナノオーダーの均質なシリカ微粒子やポリスチレン微粒子が最密充填して結晶と良く似た疑似結晶を形成したものである。この微粒子の配列面の重なりの間隔つまり微粒子を格子点とみなした場合の格子面間隔が数百nmであるため、可視光域でのブラッグ反射が起こり、オパール様の遊色効果を示すものである。コロイド結晶において、特に、どの部分においても結晶軸の向きが同一であるものをコロイド単結晶と言う。例えば、特開平6-100432号公報には、オパール様の遊色を呈する微粒子分散液が開示されている。さらに、同公報はコロイド溶液の微粒子の大きさ、粒度分布、粒子濃度、夾雑イオン濃度、粒子表面電荷密度などによってコロイド単結晶の大きさが0.1~10mmに変化することを説明しているが、コロイド単結晶の出現は不規則に起こり、結晶方位の制御もなされていない。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】本発明の目的は、紫外線、可視光線及び赤外線領域における光をブラッグ反射する規則配列構造光学材料並びにその製造法を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者は、大形のコロイド単結晶を簡単に作成できれば紫外線、可視光線及び赤外線領域における分光及び単色化光学材料として応用できると考え、鋭意研究した結果、コロイド溶液の微粒子粒径の標準偏差を平均粒径の20%以下にし、コロイド溶液中の陽イオンと陰イオンを合わせた濃度（以下イオン濃度と記す）を $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下にして安定化させた後にコロイド結晶を生じさせ、そのコロイド結晶に0.1G以上10G以下の加速度の振動又は/及び20Pa以上の応力振動を加えることによりコロイド結晶を任意の大きさに成長させて大形コロイド単結晶化ができることを見出した。この時、最密構造が取る結晶形と同じ形状、もしくは該結晶形の一部の結晶面を有する容器を用いることによりコロイド単結晶の成長が容易になり、結晶方位の制御も可能となる事を見出した。コロイド単結晶は見る角度によりブラッグ反射する波長が変化するが、このコロイド単結晶は弾性体としての性質も持つため、外部応

力によりブラッグ反射波長を変化させることもできる。また、コロイド単結晶を構成する微粒子の粒子間をアクリル等の高分子材料やガラス等の無機材料で充填することにより、固体光学材料としても容易に作成できることを見出し、本発明を完成した。

【0007】以下、本発明の詳細について説明する。本発明に係るコロイド溶液は水、又は、有機溶媒の1種類若しくは2種類以上の混合溶液、又は、水と有機溶媒の1種類若しくは2種類以上の混合溶液を分散液として用いる事ができる。分散微粒子はシリカ、チタニア、アルミナ、ジルコニア、酸化第一銅等の金属酸化物微粒子、又は、水酸化第二鉄等の金属水酸化物微粒子、又は、セレン、ニッケル等の金属微粒子、又は、ポリスチレン、ポリエチレン、メタクリル樹脂や合成ラテックス等の有機物微粒子を用いる事ができる。

【0008】一般にコロイド溶液中の微粒子を凝集しないように安定化させる方法には、水酸化ナトリウムや酸化ナトリウム等を添加しコロイド溶液のpHを8~11のアルカリ性にして安定化を行う方法と、コロイド溶液のイオン濃度を低下させる方法等が用いられる。本発明に係るコロイド溶液の安定化には、陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂によりコロイド溶液のイオン濃度を $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以下にする方法、又は、透析によりコロイド溶液のイオン濃度を $6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 以下にする方法を用いる事ができる。

【0009】コロイド結晶を生成させる方法としては、微粒子の自然沈降による最密充填配列化がある。この方法は微粒子の沈降に従い上方に向かって結晶成長が進み、幅1~3mmの針状コロイド単結晶の集合体となるが、針状コロイド単結晶の幅を大きくする事は困難であった。

【0010】コロイド結晶を生成させるもう一つの方法としては、コロイド溶液のイオンを極度に取り除く方法がある。イオンを取り除いてゆくと微粒子表面に形成されている電気二重層が厚くなる事が知られている。微粒子は電気二重層を含めた大きさの粒子として振る舞うため、電気二重層を含めた微粒子の占める体積比率が、最密充填が示すパッキング指数74.04%に近くなるとコロイド結晶が生成してくる。しかし、この方法では大きくても8mm程度のコロイド単結晶しか得られず、結晶方位も不規則であった。

【0011】本発明者は、コロイド溶液中に発生したコロイド結晶に、0.1G以上10G以下の加速度の振動を連続的に、又は断続的に加える事によりコロイド単結晶が成長し、互いに直角で交わる3方向のうち少なくとも2方向で1cm以上の大きさのコロイド単結晶を形成できる事を見出した。加える振動の加速度には、 $g = A \times (2\pi f)^2 \times 10^{-4}$ 、(gは加速度cm/sec²、Aは振幅 μm 、fは振動数Hz)の関係がある。加速度が大きいとコロイド単結晶の成長は速く、加速度

が小さいと成長は遅くなる。しかし、加速度が0.1G未満だとコロイド単結晶の成長は起こらず、加速度が10Gより大きいと、コロイド結晶が破壊されることがわかった。

【0012】加える振動は、応力振動でも良い。コロイド溶液中の微粒子は表面に電気二重層を形成しており、この電気二重層が弾性体の役割をする。コロイド溶液に外部より応力を加えると、電気二重層が押し縮められ、加える応力を変化させる事により振動を与えることができる。コロイド結晶に応力変化の幅が20Pa以上の応力振動を連続的に、又は断続的に加える事によりコロイド単結晶が成長し、互いに直角で交わる3方向のうち少なくとも2方向で1cm以上の大きさのコロイド単結晶が形成できる事を見出した。応力変化の幅が大きいとコロイド単結晶の成長は速く、応力変化の幅が小さいと成長は遅くなった。しかし、応力変化の幅が20Paより小さいとコロイド単結晶の成長は起こらなかった。また、0.1G以上10G以下の加速度の振動と応力変化幅20Pa以上の応力振動を同時に加えても、同様の結果が得られた。コロイド結晶が適度な振動を加えることにより成長が起こる現象は、通常が多結晶が融点近くで熱処理することにより原子が熱振動を起こして粒成長が起こる現象と良く似ている。

【0013】本発明において、振動を加える時に、最密構造が取る結晶形と同じ形状、又は、該結晶形が二つ以上組み合わせさせた形状、又は、該結晶形の一部の結晶面を有する形状の容器を用いることによりコロイド単結晶の成長が容易になり、結晶方位の制御も可能となる事を見出した。コロイド単結晶の微粒子を格子点とみなした時のブラヴェ格子を可視光ブラッグ反射から解析すると、通常は面心立方格子を取っており、条件により単純六方格子を取る事が判明した。面心立方格子が取る結晶形には基本的に、四面体、六面体、八面体、斜方十二面体、三辺三四面体、四辺三四面体、五辺三四面体、六四面体、三辺三八面体、四辺三八面体、五辺三八面体、六八面体、四六面体、複六面体、複十二面体などがある。また、単純六方格子が取る結晶形には六方柱面体、複六方柱面体、複六方両錐体、複三方両錐体、複六方錐体、偏四角面体、六方両錐体、三方両錐体、六方錐体などがある。これらの結晶形には晶癖を持った形状も含まれる。つまり、六面体は正六面体だけではなく、特定面のみが大きくなった直方体も含まれる。

【0014】これらの容器にて成長させたコロイド単結晶の結晶方位は、用いる容器の形状と同じ結晶形が持つ結晶面とほぼ同じ方向になる。つまり、結晶面をミラー指数で表すと、六面体形状の容器の場合、各面には(100)面と等価な面が現れ、斜方十二面体形状の容器の場合は各面が(110)面と等価な面となり、八面体形状の容器の場合は各面が(111)面と等価な面となる。六方柱面体形状の容器の場合は、柱面は(101

0)面と、又は、底面は(0001)面と等価面を取る。ただし、極端に特定面のみを大きくした容器の場合、又は、特定面の方向のみに強い振動を加えた場合、その面が(111)面となるようにコロイド単結晶が成長する場合がある。

【0015】コロイド単結晶の結晶面のミラー指数の決定は、球面座標測定装置に光源と望遠鏡を取り付けて、ブラッグ反射をおこす結晶面の座標とブラッグ反射の視射角を測定することにより行った。面心立方格子は特有な消滅則を持っており、ブラッグ反射が観測できると予測される面は、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)、(331)、(420)、(422)で、反射強度は(111)面の反射強度を100とすると順に100、47、22、24、7、2、8、8、8が予測される。反射強度が強く、比較的指数が低い(111)、(200)、(220)について、結晶面の出現方向を球面座標(ϕ 、 ρ)で表すと、(111)は(45°00′、54°44′)、(200)は(90°00′、90°00′)、(220)は(45°00′、90°00′)となる。結晶面(hkl)の格子面間隔 d_{hkl} には、 $d_{hkl}^2 = a^2 / (h^2 + k^2 + l^2)$ (aは格子定数、hklはミラー指数)

の関係があり、ブラッグ反射には、

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\theta \text{は視射角、}\lambda \text{は波長、}n \text{は正の整数})$$

の関係がある。これらの関係と結晶面座標よりミラー指数を決定した。

【0016】最密構造がとる結晶形の二つ以上が組み合わさった形状の容器とは、例えば、正六面体の角部に正三角形の正八面体結晶面が組み合わさった形状の容器などである。また、最密構造がとる結晶形の一部の結晶面を有する容器とは、例えば、六面体の上面のみ取り除いた容器、八面体の下方四面のみの容器、四面体の下方二面のみの容器などで、他の面は曲面でも良いがコロイド溶液がこぼれない場合は無くても良い。容器が有する結晶面の数が少なくなるに従いコロイド単結晶に歪み等が生じやすくなり結晶完全性は低下してくる。該容器を用いる場合、加える振動の方向は、該容器が持つ結晶面と垂直な方向が良い。

【0017】本発明に用いられるコロイド溶液中の微粒子は、粒径の標準偏差が平均粒径の20%以下とする事が必要である。粒径の標準偏差が平均粒径の20%より大きいと、微粒子が最密充填するときに配列ムラができ、結晶成長を著しく阻害する。粒径の標準偏差が平均粒径の30%より大きいと、コロイド結晶の生成自体を著しく阻害する。粒径のばらつきはコロイド単結晶に不完全さを生じさせる。コロイド単結晶にも一般的な結晶に生じる格子欠陥や部分的な結晶軸のゆらぎに相当する乱れが生じるため、分光又は単色化光学材料としての機

能を十分に発揮するためには、粒径の標準偏差は平均粒径の10%以下が好ましい。

【0018】本発明に用いられるコロイド単結晶は弾性体としての性質を持っている。コロイド溶液のイオン濃度を $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以下にすると、コロイド単結晶中でも微粒子は表面に電気二重層を安定して保持することができ、この電気二重層が弾性体の役割をする。コロイド単結晶に外部より応力を加えると、電気二重層が押し縮められ、コロイド単結晶における微粒子の配列面の重なりの間隔つまり微粒子を格子点とみなした場合の格子面間隔が縮まり、ブラッグ反射する光の波長に変化が生じる。前記のブラッグ反射の関係式を用いて、応力とブラッグ反射した光の波長の変化よりコロイド単結晶の弾性率を測定すると約 $10^2 \sim 10^3 \text{ Pa}$ を示した。また、コロイド溶液にポリビニルアルコール等の高分子材料を融解させると弾性率が向上し、約 $10^3 \sim 10^9 \text{ Pa}$ を示す。

【0019】本発明に用いられるコロイド溶液中の微粒子の粒径の標準偏差を平均粒径の20%以下とする事により、コロイド単結晶に応力を加えても疑似結晶構造が壊される事なく、ブラッグ反射光の波長を変化させる事が可能となった。また、微粒子の粒径の標準偏差を平均粒径の20%以上だと、応力を加える事により格子欠陥や結晶軸のずれが生じてくる。30%以上だと応力を加える事により疑似結晶構造が徐々に壊れていく事を確認した。

【0020】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、本発明のコロイド溶液の微粒子の平均粒径、標準偏差の測定はレーザー式粒度分布測定装置にて行った。コロイド結晶の格子欠陥および結晶軸のゆがみは実体顕微鏡およびスペクトロメーターにて確認した。コロイド単結晶の成長は実体顕微鏡および目視にて確認した。イオン濃度測定はイオンクロマトグラフィーにて行った。

【0021】実施例1

エタノール1586gに純水453gと25%アンモニア水68gを混合し、0℃にて攪拌を行った。温度が一定となったところで、オルトけい酸テトラエチル25.76gをエタノール183.08gで希釈した溶液を混合し、反応温度を0℃で一定にしたまま1時間攪拌混合を行った。その後、エバポレーターにてエタノールとアンモニアを除去し、遠心沈降による濃縮化を行いシリカ微粒子を60重量%含むコロイド溶液を得た。このコロイド溶液を内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器に入れて静置して、微粒子を自然沈降させ、コロイド結晶の生成を行わせた。その後、加速度1Gで1Hzの振動を加えコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいになり単一のコロイド単結晶が成長した。このコロイド微粒子の平均粒径は291nmで、標

準偏差は平均粒径の5%であった。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0022】実施例2

反応温度を0℃で一定にしたまま1時間攪拌混合を行う反応条件を、反応温度を-1.5℃から1時間3℃の割合で上昇させながら1時間攪拌混合を行う反応条件に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。このコロイド微粒子の平均粒径は293 nmで、標準偏差は平均粒径の7%であった。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0023】実施例3

反応温度を0℃で一定にしたまま1時間攪拌混合を行う反応条件を、反応温度を-3℃から1時間6℃の割合で上昇させながら1時間攪拌混合を行う反応条件に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。このコロイド微粒子の平均粒径は294 nmで、標準偏差は平均粒径の20.5%であった。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0024】実施例4

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度10 Gで5 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0025】実施例5

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度10 Gで1 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0026】実施例6

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度5 Gで1 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0027】実施例7

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度1 Gで0.5 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であ

った。

【0028】実施例8

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度0.1 Gで1 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0029】実施例9

シリカ微粒子を60重量%含むコロイド溶液を、実施例1記載の手順と同じ手順にて作成した。このコロイド溶液を、上部に応力を加えるための6 mm径の導入口を設けた内寸法2 cm×2 cm×2 cmの六面体アクリル製容器に入れて静置して、微粒子を自然沈降させ、コロイド結晶の生成を行わせた。その後、6 mm径の導入口より1 Hzの周期で20 Paの応力振動を加えコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0030】実施例10

1 Hzの周期で20 Paの応力振動を、1 Hzの周期で200 Paの応力振動に代えた以外は、実施例9と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0031】実施例11

1 Hzの周期で20 Paの応力振動を、1 Hzの周期で2000 Paの応力振動に代えた以外は、実施例9と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0032】実施例12

1 Hzの周期で20 Paの応力振動を、1 Hzの周期で20000 Paの応力振動に代えた以外は、実施例9と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0033】実施例13

1 Hzの周期で20 Paの応力振動を、1 Hzの周期で200000 Paの応力振動に代えた以外は、実施例9と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0034】実施例14

シリカ微粒子を60重量%含むコロイド溶液を、実施例

1記載の手順と同じ手順にて作成した。このコロイド溶液を、上部に応力を加えるための6mm径の導入口を設けた内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器に入れて静置して、微粒子を自然沈降させ、コロイド結晶の生成を行わせた。その後、6mm径の導入口より1Hzの周期で200Paの応力振動を加えると同時に加速度1Gで1Hzの振動を加えてコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっばいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0035】実施例15

内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器を、内寸法が一辺2cmの正八面体アクリル製容器に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっばいに単一のコロイド単結晶が成長した。正八面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(111)と等価な面であった。

【0036】実施例16

内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器を、内寸法0.3cm×4cm×10cmの六面体アクリル製容器に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっばいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器で最も大きい4cm×10cmの面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(111)であった。これは、容器の形状が六面体であっても特定の面が極端に大きい場合は、最も粒子密度の高い(111)面が優先的に成長するためと思われる。

【0037】実施例17

内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器を、2cm×2cm×2cmの正六面体の角部に一辺が5mmの三角形の正八面体結晶面が組み合わさったアクリル製容器に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっばいに単一のコロイド単結晶が成長した。正六面体に属する面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面、正八面体に属する面でのコロイド単結晶の面指数は(111)と等価な面であった。

【0038】実施例18

遠心沈降による濃縮化を、エタノールを含有量が50重量%になるように添加した後に遠心沈降による濃縮化に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっばいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0039】実施例19

遠心沈降による濃縮化を、エタノールを含有量が40重量%、ベンゼンを含有量が40重量%になるように添加した後に遠心沈降による濃縮化に代えた以外は、実施例

1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっばいに単一のコロイド単結晶が成長した。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0040】実施例20

シリカ微粒子を60重量%含むコロイド溶液を、実施例1記載の手順と同じ手順にて作成した。このコロイド溶液に $1.44 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度になるように塩化ナトリウムを添加した後、上部に応力を加えるための6mm径の導入口を設けた内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器に入れて静置して、微粒子を自然沈降させ、コロイド結晶の生成を行わせた。その後、加速度1Gで1Hzの振動を加えてコロイド単結晶の成長を行わせた。コロイド単結晶が2cm×2cm×2cmの大きさになったところで、50Paの応力を加えて、(220)面のブラッグ反射光の波長の変化を視射角 70° で確認したところ、550nmから500nmに変化した。ブラッグの式より、 d_{220} は293nmから266nmに変化しており、これより弾性率は $5.6 \times 10^2 \text{ Pa}$ と求まった。

【0041】実施例21

$1.44 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の濃度を、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の濃度に代えた以外は、実施例20と同様にコロイド単結晶の成長を行わせた後、コロイド単結晶の弾性率を測定したところ、 $1.1 \times 10^3 \text{ Pa}$ と求まった。

【0042】実施例22

エタノール1586gに純水453gと25%アンモニア68gを混合し、0℃にて攪拌を行った。温度が一定となったところで、オルトけい酸テトラエチル25.76gをエタノール183.08gで希釈した溶液を混合し、反応温度を0℃で一定にしたまま1時間攪拌混合を行った。その後、エバポレーターにてエタノールとアンモニアを除去して60ccとし、ポリビニルアルコール2gを溶解した後に遠心沈降による濃縮化を行いシリカ微粒子を60重量%含むコロイド溶液を得た。このコロイド溶液を上部に60ccの試料導入用ポートが付いた内寸法2cm×2cm×2cmの六面体アクリル製容器に入れて静置して、微粒子を自然沈降させ、コロイド結晶の生成を行わせた。その後、加速度1Gで1Hzの振動を加えてコロイド単結晶の成長を行わせた。このコロイド単結晶の弾性率を測定したところ $1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ となった。

【0043】実施例23

このコロイド単結晶の弾性率を測定を、このコロイド単結晶の上澄み液を35cc蒸発させた後に弾性率を測定に代えた以外は、実施例22と同様にコロイド単結晶を成長させて弾性率を測定したところ、 $5 \times 10^7 \text{ Pa}$ となった。

【0044】実施例24

実施例1で作成したコロイド単結晶を乾燥させた後、800℃で1時間熱処理した。室温まで冷却後、メタクリル酸メチルモノマーを含浸し、紫外線を照射してメタクリル酸メチルを硬化させ、規則配列構造光学材料を得た。

【0045】実施例25

実施例1で作成したコロイド単結晶を乾燥させた後、800℃で1時間熱処理した。室温まで冷却後、カーボン製圧力媒体容器に軟化温度470℃のホウケイ酸塩ガラス粉末を充填し、その中心に熱処理体を入れた。これを550℃、 2×10^7 Paで2時間ホットプレス処理をして熱処理体にホウケイ酸塩ガラスを含浸させた。その後、不要なホウケイ酸塩ガラスを削り取り規則配列構造光学材料を得た。

【0046】実施例26

内寸法2 cm×2 cm×2 cmの六面体アクリル製容器を、底面の直径が4 cmのガラス製ビーカーに代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、部分的にコロイド単結晶が成長し、縦と横が1.5 cmの大きさのコロイド単結晶が出現した。ビーカーの底面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(111)であった。これは、最も粒子密度の高い(111)面が平面である底面に沿って優先的に成長するためと思われる。

【0047】実施例27

実施例1記載のシリカ微粒子を60重量%含むコロイド溶液の作成操作を10回くり返した。このコロイド溶液を内寸法5 cm×5 cm×5 cmの六面体アクリル製容器に入れて静置して、微粒子を自然沈降させ、コロイド結晶の生成を行わせた。その後、加速度1 Gで1 Hzの振動を加えコロイド単結晶の成長を行わせたところ、容器いっぱいになり単一のコロイド単結晶が成長し、巨大化が容易であることがわかった。六面体容器各面でのコロイド単結晶の面指数を測定したところ(200)と等価な面であった。

【0048】比較例1

反応温度を0℃で一定にしたまま1時間攪拌混合を行う反応条件を、反応温度を-4℃から1時間8℃の割合で上昇させながら1時間攪拌混合を行う反応条件に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、部分的にコロイド単結晶の成長は見られるが、互いに直角で交わる3方向のうち少なくとも2方向で1 cm以上の大きさまでの成長は見られなかった。コロイド単結晶中には結晶軸のゆらぎが部分的に生じていた。このコロイド微粒子の平均粒径は295 nmで、標準偏差は平均粒径の23.5%であった。

【0049】比較例2

反応温度を0℃で一定にしたまま1時間攪拌混合を行う反応条件を、反応温度を-5℃から1時間10℃の割合で上昇させながら1時間攪拌混合を行う反応条件に代

えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、ほとんど成長は見られず、逆に部分的に遊色効果が不鮮明になった。このコロイド微粒子の平均粒径は295 nmで、標準偏差は平均粒径の31%であった。

【0050】比較例3

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度0.05 Gで1 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、ほとんど成長は見られなかった。

【0051】比較例4

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度1.2 Gで1 Hzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、ほとんど成長は見られず、逆に部分的に遊色効果が不鮮明になり、部分的にコロイド結晶が崩壊した。

【0052】比較例5

加速度1 Gで1 Hzの振動を、加速度50 Gで10 kHzの振動に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたところ、コロイド結晶が崩壊していった。

【0053】比較例6

1 Hzの周期で20 Paの応力振動を、1 Hzの周期で15 Paの応力振動に代えた以外は、実施例9と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、ほとんど成長は見られなかった。

【0054】比較例7

1 Hzの周期で20 Paの応力振動を、1 Hzの周期で10 Paの応力振動に代えた以外は、実施例9と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、ほとんど成長は見られなかった。

【0055】比較例8

内寸法2 cm×2 cm×2 cmの六面体アクリル製容器を、内寸法が直径3 cmの球状アクリル製容器に代えた以外は、実施例1と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、8 mm程度の大きさにしか成長しなかった。

【0056】比較例9

1.44×10^{-5} mol/lの濃度を、 3.5×10^{-3} mol/lの濃度に代えた以外は、実施例20と同様にコロイド単結晶の成長を行わせたが、微粒子が凝集し、結晶成長は起こらなかった。

【0057】

【発明の効果】本発明のコロイド単結晶は、希望通りの大きさに成長させる事ができ、コロイド単結晶の結晶方位も制御できるため、紫外線、可視光線及び赤外線領域における分光及び単色化光学材料として応用できる。ブラッグ反射波長は視射角により変化させることができるが、コロイド単結晶の弾性体としての性質を応用して、外部応力を加える事によりブラッグ反射波長を変化させる事もできるため、一つの結晶面でより広い範囲の波長

をブラッグ反射させることができる。また、コロイド単結晶体を乾燥後、高分子や無機で材料で充填することにより、新規の規則配列構造光学材料が得られる。

【0058】コロイド単結晶は、加速度が0.1G以下の振動や、応力振動が20Pa以下の場合には結晶を成長させるには不十分であるが、0.1G以上10G以下の加速度の振動や20Pa以上の応力振動はコロイド単結晶の成長には最適である。しかし、10G以上の加速度の振動だと強すぎてコロイド単結晶が崩壊してしまう。また、コロイド溶液中の微粒子は、粒径の標準偏差が平均粒径の20%以下とする事により良好なコロイド単結晶が得られる。粒径の標準偏差が平均粒径の20%より大きいと、微粒子が最密充填するときに配列ムラができ、結晶成長を著しく阻害する。粒径の標準偏差が平均粒径の30%より大きいと、コロイド結晶の生成自体を著しく阻害する。また、コロイド溶液のイオン濃度は、 $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 以上だと電気二重層が十分な厚さを得られず、微粒子間の凝集が起こるため、コロイド溶液やコロイド単結晶は不安定となるものと考えられる。また、コロイド単結晶の弾性率はイオン濃度によっても変化するが、ポリビニルアルコール等の高分子材料を融解することにより高い弾性率を得ることができる。

【0059】コロイド単結晶の容器をサファイアを用いれば、150nm～5μmの波長まで、石英だと175nm～3.4μmまで透過し、分散溶液も水は3.3μ

mと6μm付近の波長に強い吸収を示すがそれ以外の波長では十分な透過率を示す。赤外線領域での吸収が少ない流動パラフィンやヘキサクロブタジエンなどでイオンを十分に排除したものも分散溶液として使用できるため、紫外線、可視光線及び赤外線領域における光の分光、単色化が可能となる。

【0060】また、コロイド単結晶を乾燥後に充填材料として用いるアクリル樹脂などは250nmから光を通し、1.18μmと1.4μm付近に吸収を持つが広い波長範囲で透明であり、低融点ガラスも広い波長範囲で透明であるため、固体化した規則配列構造光学材料も広い波長範囲で光の分光、単色化が可能となる。固体化した規則配列構造光学材料は湾曲化できるため応用例としては、平板モノクロメーター以外にもヨハンソン型等の湾曲型モノクロメーターとしても応用ができ、スペクトル幅が狭く強度が強い単色光を得ることができ、応用範囲は非常に広い。

【0061】従って、このコロイド単結晶より得られた規則配列構造光学材料は、紫外線、可視光線及び赤外線領域における分光及び単色化光学材料として最適である。また、この規則配列構造光学材料は見る方向により色彩が変化するため人間の美的感覚に訴える効果が高く装飾品としても非常に有望である。また、結晶構造とブラッグ反射を理解するための理科教材としての価値も高い。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.